

강유전막의 잔류 분극 상태와 내부 전계가 Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt 커패시터의 수소 열화 특성에 미치는 영향

김동천 · 이강운 · 이원종[†]

한국과학기술원 재료공학과

Effects of Remanent Polarization State and Internal Field in Ferroelectric Film on the Hydrogen-induced Degradation Characteristics in Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt Capacitor

Dong-Chun Kim, Kang-Woon Lee and Won-Jong Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701

(2001년 12월 15일 받음, 2002년 1월 7일 최종수정본 받음)

Abstract The ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT] films degrade when the films with Pt top electrodes are annealed in hydrogen containing environment. This is due to the reduction activity of atomic hydrogen that is generated by the catalytic activity of the Pt top electrode. At the initial stage of hydrogen annealing, oxygen vacancies are formed by the reduction activity of hydrogen mainly at the vicinity of top Pt/PZT interface, resulting in a shift of *P-E* (polarization-electric field) hysteresis curve toward the negative electric field direction. As the hydrogen annealing time increases, oxygen vacancies are formed inside the PZT film by the inward diffusion of hydrogen ions, as a result, the polarization degrades significantly and the degree of *P-E* curve shift decreases gradually. The direction and the magnitude of the remnant polarization in the PZT film affect the motion of hydrogen ions which determines the degradation of polarization characteristics and the shift in the *P-E* hysteresis curve of the PZT capacitor during hydrogen annealing. When the remnant polarization is formed in the PZT film by applying a pre-poling voltage prior to hydrogen annealing, the direction of the *P-E* curve shift induced by hydrogen annealing is opposite to the polarity of the pre-poling voltage. The hydrogen-induced degradation behavior of the PZT capacitor is also affected by the internal field that has been generated in the PZT film by the charges located at the top interface prior to hydrogen annealing.

Key words: PZT, hydrogen damage, remnant polarization, P-E curve shift, oxygen vacancy

1. 서 론

최근 Pb(Zr,Ti)O₃ [이하 PZT]와 같은 강유전체 박막의 분극 이력 특성을 이용하여 비휘발성 메모리 소자를 제작하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 분극 이력 특성의 두 가지 안정된 잔류 분극 상태를 논리값 “0”과 “1”에 대응시켜 정보를 저장하는 강유전체 메모리가 그 간의 많은 연구자들의 노력에 힘입어 현재 32Mbit의 집적도를 가지는 비휘발성 강유전체 메모리 소자 제조 기술이 개발된 상태이다. 그러나, 상용화를 위한 소자의 신뢰성 확보 측면에서 볼 때 집적화 공정상 해결해야 하는 몇 가지 중요한 문제점이 아직 남아 있다. 그 중 하나는 강유전체 커패시터가 수소를 함유하는 환원성 분위기에 노출될 때 발생하는 강유전 특성의 열화 현상으로서, 이 수소 열화 현상은 집적화 공정중 층간 절연막 형성을 위한 ILD (inter-level dielectric) 공정이나 MOS (metal-oxide-semiconductor) 트랜지스터의 신뢰성 확보를 위한 forming gas 열처리 공정 및 패

드 형성후에 실시하는 passivation 공정 중에 발생된다.^{2,3)} 강유전체 커패시터의 전극으로 사용되는 물질은 여러 가지가 있는데, 그 중 Pt 전극이 가장 많이 연구되어 왔다. 그런데 Pt를 상부 전극으로 사용할 경우 강유전 특성의 심각한 열화 현상이 발생한다. 상부 Pt 전극의 촉매 작용에 의해 수소 분자가 수소 원자로 분해되고, 생성된 수소 원자들이 강유전체 내부로 확산해 들어와서 강유전체를 환원시켜 산소 공공을 형성시키며, 이 산소 공공이 강유전 도메인 (domain)의 pinning을 일으켜 강유전 박막의 열화가 발생된다고 생각되고 있다.^{4,5)} 하지만, 아직 수소 열화 기구에 대한 이해는 충분히 이루어지지 않은 실정이다. 수소 처리에 의한 강유전 특성의 열화로는 분극 값의 감소 이외에도 분극 이력 곡선의 전계 축을 따른 이동을 들 수 있다. 분극 이력 곡선의 이동은 강유전 박막 내에서의 전하들의 비대칭 분포에 의해 발생된다고 알려져 있으며, 분극의 크기에 따라 결함 부위에서 포획되는 전하의 양이 달라진다는 보고도 있다.^{6~8)} 따라서, 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극의

[†] E-mail: lwj@mail.kaist.ac.kr

방향 및 크기가 다를 경우 수소 처리시의 강유전체 커패시터의 열화 거동이 다를 것으로 예상된다.

본 논문에서는 Pt/PZT/Pt 커패시터의 수소 처리시 발생하는 강유전 특성의 열화 기구를 연구하였다. 특히, 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극의 방향과 크기 및 상부 계면의 전하분포 상태에 따른 수소 열화 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

열산화막 (SiO_2) 이 형성된 Si(100) wafer상에 Ti와 Pt를 RF 스퍼터링(sputtering)에 의해 순차적으로 증착하여 Pt(180nm)/Ti(20nm)/ SiO_2 /Si 기판을 제조하였다. Ti층은 Pt층과 SiO_2 층간의 접합력을 향상시키기 위한 것이다. 제조된 하부 Pt 전극 위에 졸-겔법으로 두께 210nm의 PZT(52/48) 박막을 제조하였다. 스피ن 코팅(spin coating)과 400°C, 15분의 건조 과정을 수 회 반복하여 PZT 강유전막을 형성시킨 후 650°C, 1분 동안 산소 분위기에서 열처리하여 perovskite 구조를 가지도록 결정화시켰다. 제조된 PZT 박막 위에 스퍼터링법에 의해 상부 Pt 전극을 증착한 후, 상부 전극 증착시 PZT 박막에 가해진 damage와 그로 인해 발생된 내부 전계를 제거하기 위해 650°C, 1분 동안 산소 분위기 중에서 RTA(rapid thermal annealing) 처리하였다. 이후 PZT 막의 일부를 묽은 불산 용액 내에서 습식 식각하여 하부 전극을 노출시켜 Pt/PZT/Pt 커패시터를 제작하였다.

제조된 커패시터의 수소 처리 시간에 따른 열화 거동을 조사하기 위하여 200°C, 3% H_2/N_2 조건에서 열처리 시간을 변화시키면서 수소처리를 하였다. 또한, 수소 처리 전의 PZT 박막의 잔류 분극 상태가 수소 열화 정도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 수소 처리 전에 커패시터의 상부 전극에 pre-poling 전압(V_p)을 인가하여 잔류 분극을 형성시킨 후 위와 동일한 조건에서 약 5분 동안 수소 처리를 하였다. 수소 처리 시간에 따른 열화 거동을 조사하기 위해 수소 처리 전후의 분극 이력 특성(P-E), 용량 전압 특성(C-V) 및 반전 전류 특성(switching current)을 측정하였다. 이 때 P-E 특성은 Sawyer-Tower 회로를 사용하여 1 kHz에서 측정하였고, C-V 특성은 impedance/gain phase analyser(HP4194A)를 사용하여 small signal frequency 10 MHz, ac amplitude 30 mV의 조건에서 측정하였으며, 반전 전류는 Keithley 235 source/measure unit을 사용하여 측정하였다. 또한 잔류 분극의 방향과 크기 및 상부 계면의 전하 분포 상태가 수소 열화 정도에 미치는 영향을 조사하기 위한 측정은 standard ferroelectric test system(RT66A: Radiant Technology Co.)의 virtual ground mode를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

PZT 강유전 박막을 수소 분위기에서 200°C에서 열처리한 후 PZT 박막 내 수소 함유량을 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)로 측정하였다. 상부에 Pt 전극이 없는 경우에는 PZT 막 내에 수소의 확산에 의한 침투는 없었

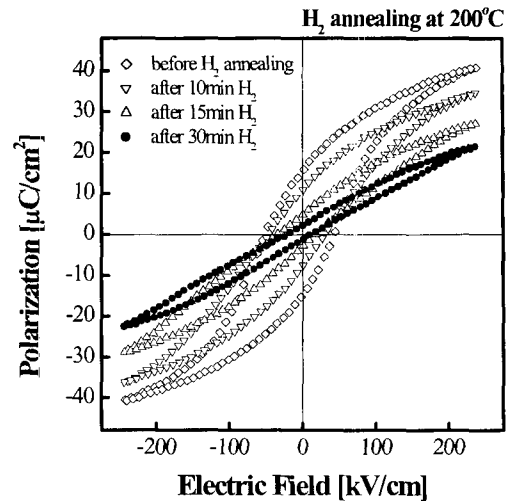


Fig. 1. Change of P - E hysteresis curves with annealing time for Pt/PZT/Pt capacitors before and after hydrogen annealing at 200°C in a H_2 (3%)- N_2 gas system.

으며 PZT 막의 분극 특성도 거의 열화되지 않았다. 그러나 상부에 Pt 전극이 있는 경우에는 PZT 박막 내에 수소의 함량이 크게 증가하였으며 PZT 막의 강유전 특성도 크게 열화되었다. 이로부터 상부 Pt 전극의 촉매 작용으로 수소 분자로부터 분해된 수소 원자가 상부 전극의 계면 또는 내부를 통해 PZT 막 내로 확산해 들어와서 강유전 특성을 열화시킴을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 200°C, 3% H_2/N_2 분위기에서 수소 처리한 경우의 열처리 시간에 따른 Pt/PZT/Pt 커패시터의 P - E 곡선의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 분극 값이 감소하고 P - E 곡선이 전계 축을 따라 이동하고 있음을 알 수 있다. 이러한 분극 값의 감소율과 P - E 곡선의 이동 정도를 Fig. 2에 나타내었다. P - E 곡선의 이동 정도(ΔE 는 $-E_c$ 와 $+E_c$ 를 각각 P - E 곡선상에서의 음의 항전계(coercive field) 값과 양의 항전계 값이라고 할 때 $[(-E_c) + (+E_c)]/2$ 로 정의된다. 시간이 증가함에 따라 포화 분극($2P_s$) 값과 잔류 분극($2P_r$) 값이 점차 감소하여 30분 처리 후의 $2P_r$ 값은 수소 처리 전의 값에 비해 약 45% 정도 감소하였고 $2P_s$ 값은 약 90%가 감소하였다. 반면에 P - E 곡선의 이동은 수소 처리 초기에 음의 전계 방향으로 급격히 일어난 후 점차 그 이동 폭이 감소하였다. 수소 처리 시간에 따른 이러한 거동은 다음과 같이 설명할 수 있다. 상부 Pt 전극을 통해 확산해 들어온 수소 원자에 의해 수소 처리 초반에는 PZT의 환원이 주로 상부 전극 계면에서 일어나서 산소 공공이 주로 상부 계면 부근에서만 형성되므로 상하부 전극간에 내부 전계가 형성되어 P - E 곡선의 전계 축을 따른 이동이 크게 일어나게 된다. 그러나, PZT 막의 상부 계면 쪽 일부에서만 환원이 일어나므로 분극 값의 감소는 크지 않다. P - E 곡선이 음의 전계 방향으로 이동하는 것은 형성된 산소 공공이 양의 공간 전하층으로 작용하여 상부 계면에서 하부 계면 쪽으로 향하는 내부 전계를 형성시키기 때문이다. 수소 처리 시간이 증가함에 따라 수소 원자가 PZT 내부로 확산해 들어가면 상부 계면뿐만 아니라

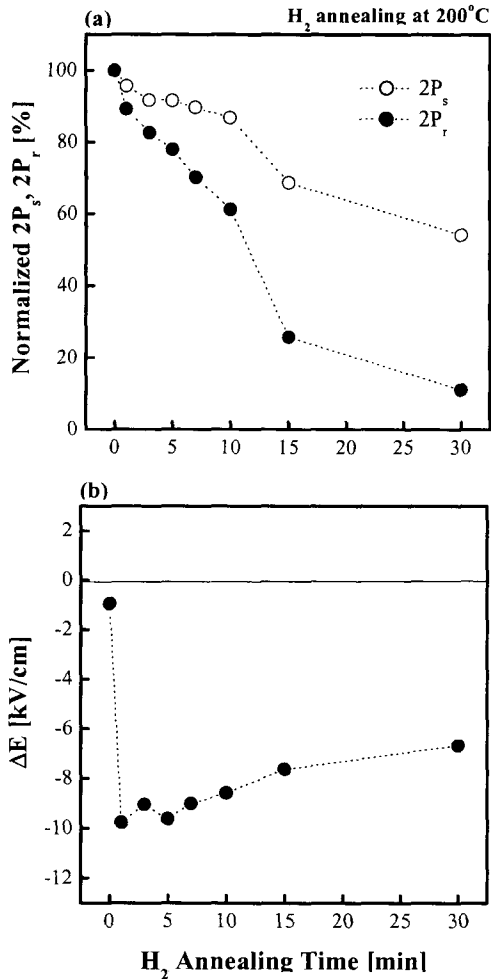


Fig. 2. (a) Normalized saturation and remnant polarization ($2P_s$ and $2P_r$) and (b) electric field shift (ΔE) in the P - E curves as a function of annealing time at 200°C in a $H_2(3\%)-N_2$ gas system for Pt/PZT/Pt capacitors.

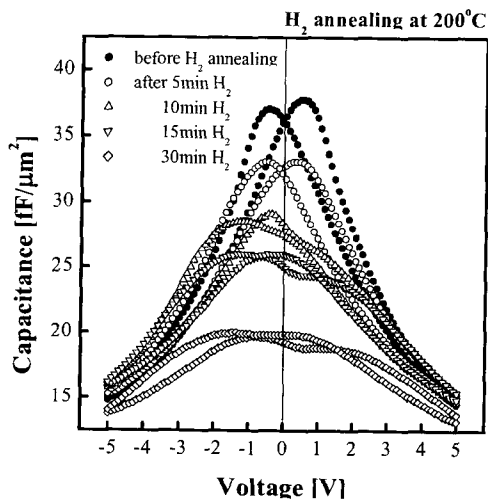


Fig. 3. Change of C - V curves with annealing time for Pt/PZT/Pt capacitors before and after hydrogen annealing at 200°C in a $H_2(3\%)-N_2$ gas system.

내부에서도 산소 공공을 형성시키게 된다. 그 결과, 상·하부 계면 간의 공간 전하의 비대칭 분포 정도가 감소하여 P - E 곡선의 이동 폭은 오히려 감소되나 PZT 막의 분극 특성의

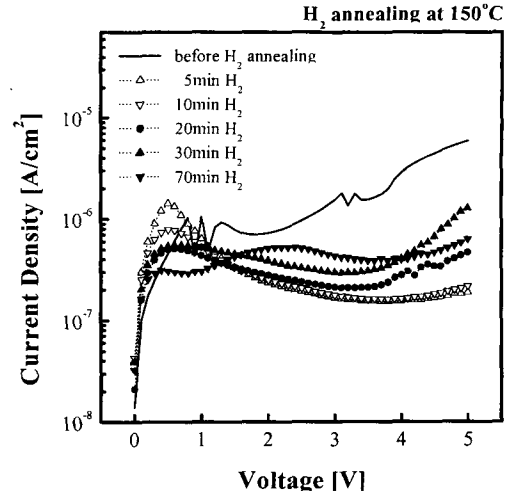


Fig. 4. Variation of switching current with annealing time for Pt/PZT/Pt capacitors before and after hydrogen annealing at 150°C in a $H_2(3\%)-N_2$ gas system.

열화 현상은 더욱 심화된다.

200°C에서의 수소 처리 시간에 따른 C - V 곡선의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 수소 처리 시간이 증가함에 따라 점차 최대용량 (C_{max}) 이 감소하고 C - V 곡선이 음의 방향으로 전압 축을 따라 이동하였다. 저 전압 영역에서의 용량 값은 도메인의 이동에 의해 결정된다고 알려져 있으므로⁹⁾ 수소 처리 시간이 증가함에 따라 최대 용량 값이 감소하는 것은 수소 처리에 의해 형성된 산소 공공에 의해 도메인의 pinning이 발생되어 분극의 반전 속도가 감소하였기 때문이라 해석된다. 또한 수소 처리 시간이 어느 정도 경과되면 C - V 곡선상에 두 개의 peak이 중첩되어 나타남을 볼 수 있다. C - V 곡선에서 peak의 위치가 항전압 값을 나타낸다는 사실을 고려할 때, 수소 처리에 의해 각기 독립적으로 반전하는, 즉 항전압이 다른 두 영역의 도메인들이 형성되었음을 의미한다.

Fig. 4는 150°C에서 열처리 시간을 1~70분까지 변화시키면서 수소 처리한 후 측정된 반전 전류의 변화를 나타낸 것이다. 150°C의 낮은 온도에서 수소 처리한 이유는 수소 처리에 의한 열화를 서서히 진행시켜 수소 처리에 의한 PZT 커패시터의 반전 전류의 변화를 보다 자세히 조사하기 위함이다. 수소 처리 시간이 증가함에 따라 저 전압 영역에서의 반전 전류 성분이 점차 감소하고, 그와 동시에 보다 높은 전압 영역에서의 반전 전류 성분이 나타남을 알 수 있다. 이처럼 저 전압 영역에서의 반전 전류 값이 감소하는 것은 수소 처리에 의해 항전압 부근에서 반전 가능한 도메인들이 점차 감소하였기 때문이고, 2~3V 부근의 보다 높은 전압 영역에서 나타나는 반전 전류 성분은 수소 처리시 형성된 산소 공공에 의해 pinning되어 초기 항전압 부근의 전압 영역에서 반전이 억제되었던 도메인들의 반전에 기인된 결과라 해석된다.

이상의 실험을 통해 Pt/PZT/Pt 커패시터를 수소 처리하면 초기에는 상부 계면에서의 산소 공공 형성에 의해 상부 계면에서 하부 계면으로 향하는 내부 전계가 형성되어

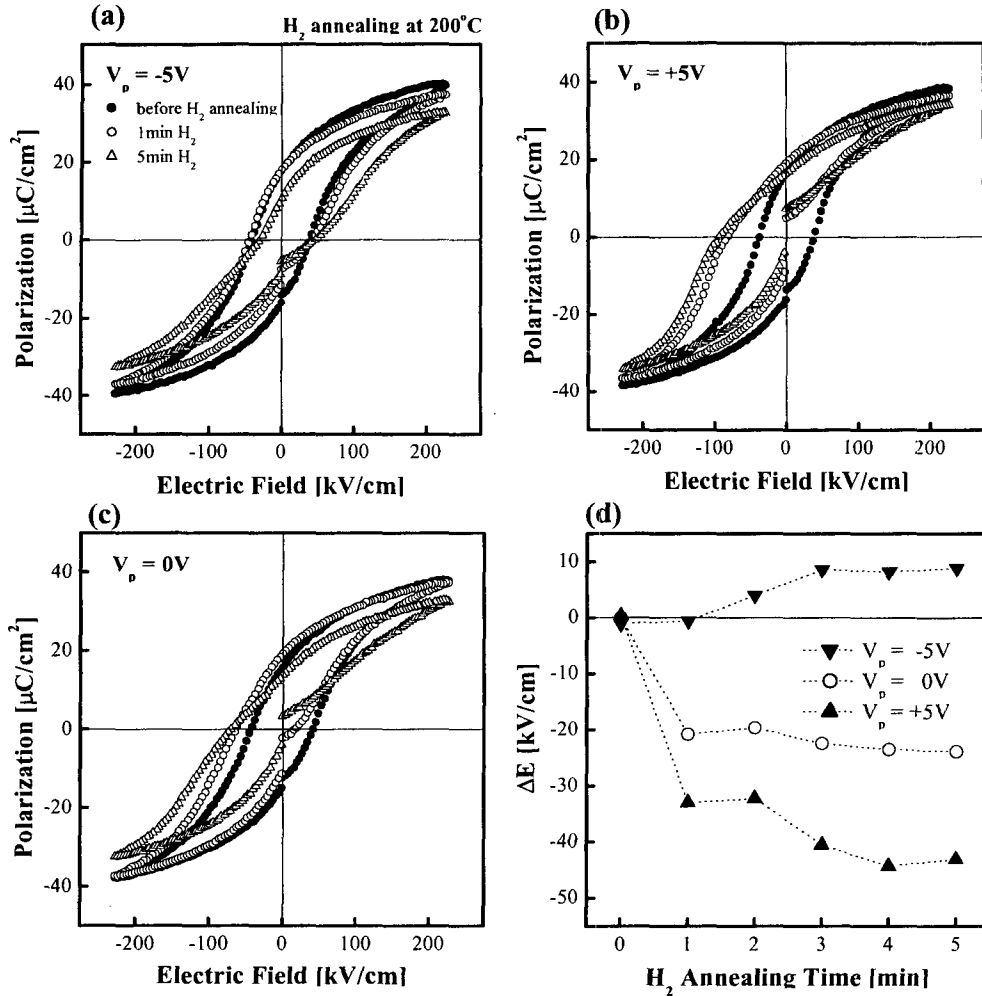


Fig. 5. Effects of pre-poling voltage (V_p) on the P - E characteristics for Pt/PZT/Pt capacitors after hydrogen annealing at 200°C in a $H_2(3\%)-N_2$ gas system.

음의 전계 방향으로의 P - E 곡선의 이동이 일어나고, 시간이 지남에 따라 PZT 막의 하부 계면으로의 수소 원자의 확산 및 환원 반응에 의해 PZT 막 전체에 걸쳐 산소 공공이 형성되어 P - E 곡선의 이동 정도는 점차 감소하는 반면에 도메인의 pinning이 발생하여 반전 가능한 분극 값이 현저히 감소함을 알 수 있었다.

다음은 수소 처리 전의 PZT 막 내의 잔류 분극 상태에 따른 수소 열화 거동을 조사하였다. PZT 박막 위에 Pt 전극을 스퍼터링법으로 증착한 후 650°C에서 RTA 처리하여 제조한 Pt/PZT/Pt 커패시터의 상부 전극에 pre-poling 전압 (V_p)을 인가하여 PZT 강유전막 내에 [+P.] 또는 [-P.] 상태의 잔류 분극을 형성시켰다. [+P.] 상태와 [-P.] 상태는 상부 전극에 pre-poling 전압을 각각 양의 값 및 음의 값으로 인가하여 PZT 막 내의 잔류 분극 방향이 하부 전극쪽과 상부 전극쪽을 향하도록 한 상태를 의미한다. V_p 를 인가한 Pt/PZT/Pt 커패시터를 200°C에서 수소 처리한 뒤 P - E 특성의 변화를 통해 그 열화 거동을 살펴 보았고, 이를 V_p 를 인가하지 않은 커패시터의 수소 열화 거동과 비교해 보았다. V_p 의 인가는 RT66A의 manual mode에서 P - E 측정시와 동일한 주기를 가지며 $\pm 5V$ 의 단극성 (single polarity)을 갖는 삼각파를 사용하였다. 이

연구에서는 수소 열처리 초기의 열화 거동을 주로 조사하였는데, 이는 수소 열처리 시간이 길어져서 PZT 박막 전체에 걸쳐 산소 공공의 형성 및 분극의 열화가 진행되면 수소 처리 전 PZT 막의 잔류 분극이 열화 거동에 미치는 영향이 감소하기 때문이다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 $V_p = -5V$ 와 $+5V$ 를 각각 인가한 Pt/PZT/Pt 커패시터의 수소 처리 시간에 따른 P - E 곡선의 변화를 나타낸 것이다. 수소 처리 후의 P - E 곡선이 수소 처리 전에 인가된 V_p 의 극성과는 반대 방향으로 이동함을 알 수 있다. Fig. 5(c)는 V_p 를 인가하지 않은, 즉 $V_p = 0V$ 인 커패시터의 수소 처리 시간에 따른 결과이다. 각 경우의 P - E 곡선의 이동 정도를 수소 처리 시간의 함수로 Fig. 5(d)에 나타내었다. 수소 처리 전에 $-5V$ 로 pre-poling시켜 [-P.] 상태의 잔류 분극을 형성시킨 경우에는 수소 처리 후 P - E 곡선이 양의 전계 방향으로 이동하였고, $+5V$ 로 pre-poling시켜 [+P.] 상태의 잔류 분극을 형성시킨 경우에는 수소 처리 후 P - E 곡선이 음의 전계 방향으로 이동하였다. 또한 $-5V$ 로 pre-poling한 경우가 $+5V$ 로 pre-poling한 경우보다 P - E 곡선의 이동 정도가 작았다. Pre-poling 시키지 않은 경우에는 P - E 곡선이 음의 전계 방향으로 이동하였으나 그 이동 정도는 $+5V$ 로 pre-

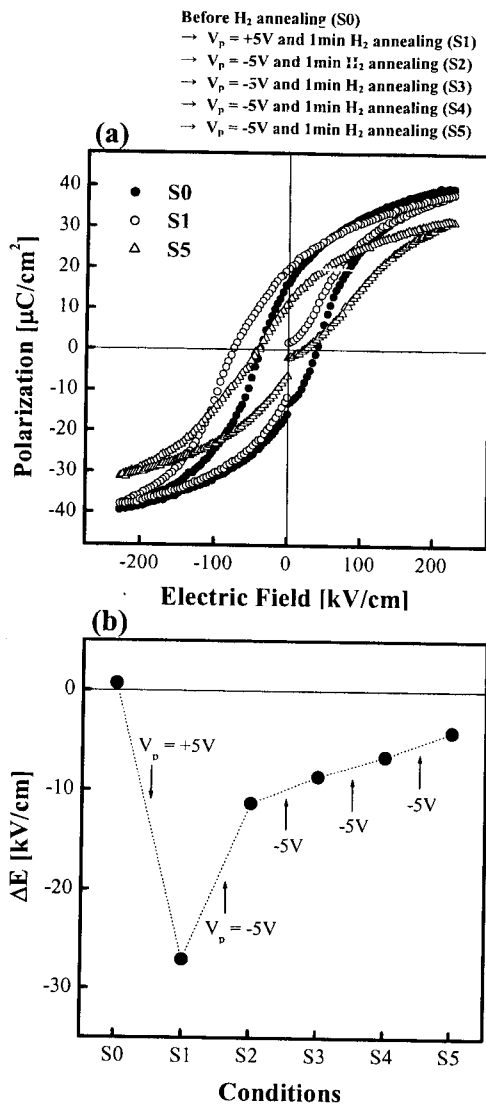


Fig. 6. Change of P - E hysteresis curves of Pt/PZT/Pt capacitors with the polarity of pre-poling voltage (V_p) after hydrogen annealing at 200°C in a H₂(3%)-N₂ gas system.

poling 한 경우에 비해 작았다. 각 경우의 수소 처리 5분 후의 2P₂값의 변화를 보면 -5V로 pre-poling한 경우에는 수소 처리 전의 값에 비해 17% 이상 감소함에 비해 pre-poling을 하지 않은 경우와 +5V로 pre-poling한 경우에는 각각 14%와 11% 정도 감소하였다. 이처럼 수소 처리 전의 pre-poling의 실시 유무 및 V_p의 극성에 따라 수소 처리 후의 P - E 곡선의 이동 정도와 방향 그리고 2P₂값의 감소율이 다르다는 사실은 열화를 일으키는 물질이 (또는 물질의 일부가) 중성의 수소 원자가 아니라 극성을 띤 물질, 즉 수소 이온임을 시사한다.

D. Dimos 등⁷⁾은 강유전체 박막을 한쪽 방향으로 pre-poling 시킨 후에 고온의 열처리를 하는 경우에는 박막 내부에 생기는 분극 전하를 상쇄시키기 위하여 박막 내부의 결정 결함에 전하가 포획되어 P - E 곡선이 전계 축을 따라 이동한다고 보고하였다. 따라서, 본 연구의 경우에 강유전체 박막을 한쪽 방향으로 pre-poling 시킨 후에 수소 처리

를 하는 경우에는 수소 처리에 의해 생성된 다량의 수소 이온들이 이처럼 분극 전하를 상쇄시키기 위해 박막 내에서 이동하게 될 것이며, 이러한 수소 이온의 이동 방향은 수소 처리 전의 분극의 방향에 따라 다르게 될 것으로 생각할 수 있다. V_p = +5V로 pre-poling한 경우를 보면, 수소 처리 전에 분극의 꼬리(tail) 부분이 상부 전극 쪽을 향하고 있으므로 수소 처리시 상부 계면에 도달한 수소 이온이 분극 전하를 상쇄시키기 위해 주로 상부 계면에 머물면서 그곳에서 PZT를 환원시켜 산소 공공을 형성하게 된다. 그 결과, P - E 곡선을 음의 전계 방향으로 크게 이동시키지만, PZT의 환원이 상부 계면 부근에서만 주로 발생하므로 분극 값의 감소는 크게 일어나지 않게 된다. V_p = -5V로 pre-poling한 경우에는 수소 처리 전에 분극의 꼬리 부분이 하부 전극 쪽을 향하므로 수소 처리시 상부 계면에 도달한 수소 이온이 분극 전하를 상쇄시키기 위해 하부 계면 쪽으로 빠르게 이동하여 하부 계면 쪽에 많은 산소 공공을 형성시키게 되고, 그 결과 P - E 곡선을 양의 전계 방향으로 이동시키게 된다. 그러나, 수소 이온이 하부 계면으로 이동하는 과정에서 PZT 내부에서도 환원 반응을 일으키고 산소 공공을 형성시키므로 분극 값의 감소는 크게 되나 P - E 곡선의 이동 정도는 V_p = +5V의 경우보다 크지 않게 된다. Pre-poling을 시키지 않고 수소 처리한 경우에는 PZT 막내의 분극의 방향이 무질서(random)하므로 수소 이온이 분극 전하를 상쇄시키도록 하는 구동력이 존재하지 않아 상부 계면에서 먼저 산소 공공을 형성하고 시간이 지남에 따라 점차 PZT 내부로 수소 이온이 이동해 들어가게 된다. 그 결과 +5V로 pre-poling한 경우보다는 그 이동 정도가 작지만 P - E 곡선을 음의 전계 방향으로 이동시키게 된다.

수소 처리후의 P - E 곡선의 전계 축을 따른 이동 방향이 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극 값의 방향에 따라 바뀐다는 사실을 확인하기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. 먼저 V_p = +5V로 pre-poling을 실시하여 분극을 [+P₁] 상태로 한 다음 1분 간 수소 처리를 한 후 P - E 특성을 측정하였다(시편 S1). 그 후 V_p = -5V로 pre-poling을 실시하여 분극을 [-P₁] 상태로 한 후 1분 간 수소 처리를 행하는 실험을 4회에 걸쳐 실시하였다(시편 S2 ~ S5).

Fig. 6(a)는 수소 처리 시간에 따른 P - E 곡선의 변화를 나타낸 것이고, Fig. 6(b)는 그 때의 P - E 곡선의 전계 축을 따른 이동 정도를 나타낸 것이다. S1 시편은 양의 전압에 의한 pre-poling의 영향으로 음의 전계 방향으로 P - E 곡선이 크게 이동하였다. S2 시편은 음의 전압에 의한 pre-poling의 영향으로 P - E 곡선의 이동 정도가 급격히 감소하고, 그 이후 지속적인 음의 전압에 의한 pre-poling의 영향으로 S3~S5 시편은 점차 이동 정도가 감소함을 알 수 있다. 이 결과는 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극의 방향에 따라 수소 처리 후의 P - E 곡선의 이동 방향이 크게 영향을 받는다는 것을 잘 보여주고 있다. 그런데 일단 V_p = +5V에 의해 pre-poling된 후 수소 처리한 Pt/PZT/Pt 커패시터는 그 후 다시 V_p = -5V로 pre-poling시킨 후 수

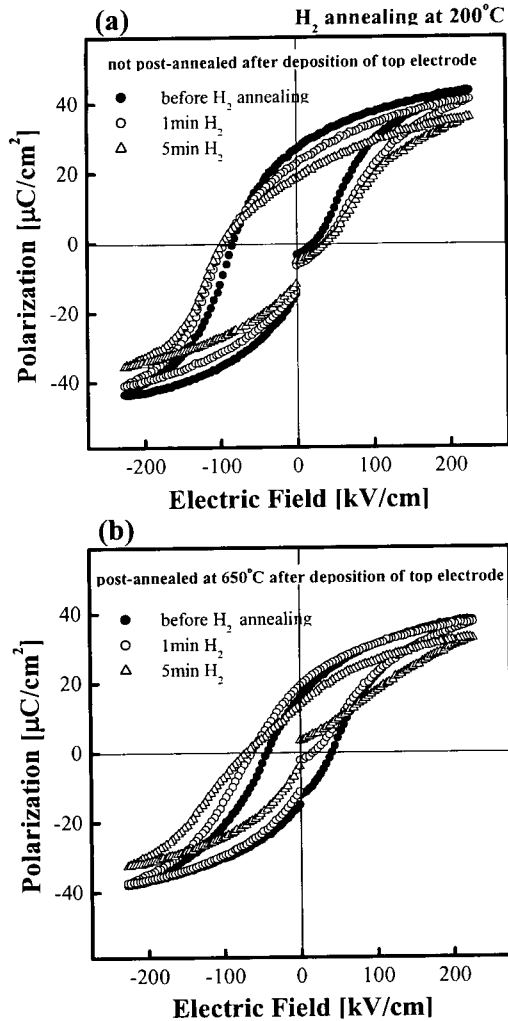


Fig. 7. Effect of post-annealing after deposition of Pt top electrode on the hydrogen-induced degradation in the P - E characteristics for Pt/PZT/Pt capacitors: (a) not post-annealed, (b) post-annealed at 650°C for 1 min in O₂.

소 처리 하더라도 P - E 곡선이 양의 전계 방향으로 이동되지 못함을 볼 수 있다 (Fig. 5의 결과와 비교해 볼 것). 이는 이전의 수소 처리에 의해 PZT 막 내의 상부 계면에 이미 형성되어 있던 양의 전하를 띤 산소 공공의 영향 때문이다. 이처럼 수소 처리 전 계면에 공간 전하가 존재하면 이들에 의해 PZT 커패시터의 수소 열화 거동이 영향을 받을 것이라 예상할 수 있다.

본 연구에서 PZT 박막 위에 상부 Pt 전극 증착 후 후열처리를 하지 않은 경우 P - E 곡선이 음의 전계 방향으로 이동되며 650°C 산소 분위기에서 후열처리하면 P - E 곡선이 대칭적이 되었다. 이는 상부 전극 증착 공정 도중에 PZT 막의 상부 계면쪽에 양의 전하들이 생성되며, 이 시편을 후열처리할 경우 이 전하들이 소멸됨을 의미한다. Joo 등¹⁰⁾은 스퍼터링법에 의해 상부 Pt 전극을 제조할 때 상부 계면에 생성되는 양의 전하는 증착 초기에 산소가 강유전체 막의 표면으로부터 상부 Pt 전극쪽으로 확산되어 형성된 산소 공공 때문이라 보고하고 있다. 이처럼 상부 전극 증착 후 후열처리 여부에 따라 상부 계면의 전하 상태가 달라지므로, 후열처리 여부에 따라 수소 처리에 의한 PZT의 열화 거동

도 달라질 것으로 생각되었다. 이를 확인해 보기 위해 상부 전극을 스퍼터링법으로 증착한 뒤 후열처리한 경우와 그렇지 않은 경우의 수소 처리 후의 P - E 특성 변화를 비교하였다. Fig. 7에 상부 전극 증착 후 후열처리를 하지 않은 커패시터와 후열처리한 커패시터를 200°C, 3%H₂/N₂분위기에서 5분간 수소 처리한 경우의 P - E 곡선의 변화를 나타내었다. 후열처리는 650°C, 1분간 산소 분위기에서 RTA 처리하였다. 후열처리를 하지 않은 경우에는 수소 처리 전에 P - E 곡선이 이미 음의 전계 방향으로 상당히 이동해 있고 수소 처리에 의한 P - E 곡선의 추가적인 이동 폭이 작음에 비해, 후열처리한 경우에는 수소 처리 전에 전계 축을 따른 이동이 거의 없던 P - E 곡선이 수소 처리 후에 음의 전계 방향으로 상당히 이동함을 볼 수 있다.

수소 처리 전의 PZT 막 내의 잔류 분극의 상태와 상부 계면에 존재하는 전하 상태에 따른 수소 처리 후의 P - E 곡선의 이동 정도를 조사하였다. 잔류 분극의 크기와 방향을 조절하기 위해 V_b 값을 -8V ~ +8V의 범위에서 변화시켰으며, 상부 계면의 전하 상태의 조절을 위해 상부 Pt 전극을 증착한 후 후열처리 온도를 300°C, 500°C 및 650°C로 변화시켰다. 수소 처리는 200°C, 3%H₂/N₂ 분위기에서 5분간 행하였다. Fig. 8(a)에 후열처리를 하지 않은 경우를 포함하여 후열처리 온도가 다른 경우의 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극 값의 방향 및 크기에 따른 P - E 곡선의 수소 처리 후의 이동 정도를 나타내었다. $[P]$ 은 수소 처리 전 PZT 막의 잔류 분극 값을 의미한다. 수소 처리 전의 후열처리의 실시 유무 및 후열처리 온도에 따라 약간 차이는 있으나 수소 처리 전의 잔류 분극 값의 부호 및 크기에 따른 수소 처리 후의 P - E 곡선의 이동 정도 및 그 거동은 비슷하였다. 하지만 후열처리 조건에 따라 이미 상부 계면에 존재하는 전하의 양이 달라서 P - E 곡선의 이동이 이미 일어난 상태에서 수소 처리를 행하게 되므로, 이를 고려하여 수소 처리에 의해 P - E 곡선이 실제로 이동되는 정도를 계산하였다. 이를 Fig. 8(b)에 나타내었는데, ΔE_p 는 수소 처리 전 P - E 곡선이 이미 이동되어져 있었던 정도를 나타낸 것이다. 후열처리 온도에 따라 수소 처리에 의해 P - E 곡선이 실제로 이동되는 정도가 상당히 차이가 있음을 알 수 있는데, 이를 다음과 같이 해석해 보았다. $[+P]$ 상태에서 수소 처리된 경우의 후열처리 온도에 따른 P - E 곡선의 이동 정도를 보면 후열처리를 하지 않은 경우에 가장 작고, 후열처리 온도가 증가할수록 점차 증가하였다. 이는 후열처리의 실시 유무 및 후열처리 온도에 따라 수소 처리 전에 상부 계면에 존재하는 양의 전하량이 다르기 때문에 나타난 결과이다. 후열처리를 하지 않아 이미 상부 계면에 많은 양의 전하가 존재하는 경우에는 수소 처리에 의해 상부 계면에 형성되는 산소 공공의 양이 적게 되고, 반면에 후열처리 온도가 높은 경우에는 수소 처리에 의해 상부 계면에 형성될 수 있는 산소 공공의 양이 많게 된다. $[-P]$ 상태에서 수소 처리한 경우에는 후열처리 온도에 따른 P - E 곡선의 이동 정도를 보면 후열처리를 하지 않은 경우에 가장 크고, 후열처리 온도가 증가할수록 점차 감소하였다. 이는 상

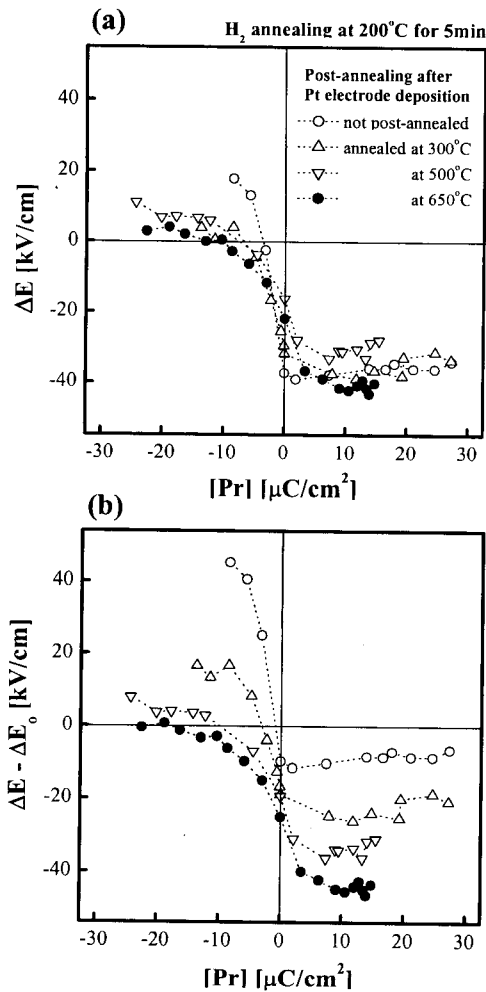


Fig. 8. (a) P - E curve shift (ΔE) induced by hydrogen annealing as a function of remnant polarization ($[P_r]$) for the Pt/PZT/Pt capacitors as-deposited and post-annealed at various temperatures after deposition of Pt top electrode. (b) P - E curve shift calibrated with respect to the shift (ΔE_0) obtained before hydrogen annealing.

부 계면에 존재하는 양의 전하에 의해 발생된 내부 전계의 영향 때문으로 생각된다. 즉, 후열처리를 하지 않은 경우 이미 PZT 박막 내에 형성되어 있는 상부에서 하부로 향하는 내부 전계에 의해 상부 계면까지 들어온 수소 이온이 하부 전극쪽으로 빠르게 이동하여 비록 5분이라는 짧은 시간 동안에도 하부 계면에서 상당량의 산소 공공을 형성하므로 P - E 곡선이 양의 전계 방향으로 크게 이동하게 된다. 후열처리 온도가 증가하여 상부 계면의 전하가 제거되면 내부 전계 또한 점차 제거되어 이러한 효과가 사라져서 P - E 곡선의 이동 폭이 점차 감소하게 된다.

4. 결 론

Pt/PZT/Pt 커패시터를 수소 처리하면 초기에는 산소 공공 형성이 주로 상부 계면 부근에서 일어나서 상부에서 하부로 향하는 내부 전계가 형성되어 음의 전계 방향으로의 P - E 곡선의 이동이 일어나고, 시간이 지남에 따라 PZT 막의 하부 계면으로의 수소 원자의 확산 및 환원 반응에 의해

PZT 막 전체에 걸쳐 산소 공공이 형성되어 P - E 곡선의 이동 정도는 점차 감소하는 반면에 도메인의 pinning이 발생하여 분극 값이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 또한, 수소 처리에 의해 발생하는 PZT 커패시터의 열화 정도는 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극 방향에 따라 달라지며, 수소 처리 전에 인가된 pre-poling 전압의 극성과는 반대 방향으로 P - E 곡선이 전계 축을 따라 이동하였다. 수소 처리 전에 상부 계면에 양의 전하가 존재하면 그로 인해 발생된 내부 전계에 의해 PZT 커패시터의 수소 열화 거동이 영향을 받았다. 이처럼 수소 처리에 의해 발생하는 열화 정도가 수소 처리 전의 PZT 막의 잔류 분극의 상태 및 내부 전계에 따라 달라진다는 사실로부터 열화를 일으키는 물질이 (또는 물질의 일부가) 중성이 아닌 극성을 띤 물질, 즉 수소 이온임을 알 수 있었다. PZT 막 내의 잔류 분극의 방향과 크기 및 내부 전계가 분극 전하를 상쇄시키기 위한 수소 이온의 움직임에 영향을 미치며, 이러한 수소 이온의 이동이 수소 처리시의 PZT 커패시터의 열화 거동에 영향을 미친다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 2001년도 특정연구개발사업 (기관고유사업)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. N. Tanabe, T. Matsui, S. Saitoh, T. Takeuchi, S. Kobayashi, T. Nakajima, Y. Maejima, Y. Hayashi, K. Amanuma, T. Hase, Y. Miyasaka and T. Kunio, 1995 Symp. VLSI Technology Digest of Technical Papers, 123 (1995).
2. R. Khamanker, J. Kim, B. Jiang, C. Sudhama, P. Maniar, R. Mozzami, R. Jones and J. Lee, Proc. 1994 Int. Electron Device Meet., 337 (1994).
3. P.D. Maniar, R. Mozzami, R.E. Jones, A.C. Campbell and C.J. Mogab, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **310**, 151 (1993).
4. H. Miki, K. Kushida-Abdelghafar, K. Torii and Y. Fujisaki, Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 1132 (1997).
5. N. Ikarashi, Appl. Phys. Lett., **73**, 1955 (1998).
6. E.G. Lee, D.J. Wouters, G. Willems and H.E. Maes, Appl. Phys. Lett., **69**, 1223 (1996).
7. D. Dimos, W.L. Warren, M.B. Sinclair, B.A. Tuttle and R.W. Schwartz, J. Appl. Phys., **76**, 4305 (1994).
8. G.E. Pike, W.L. Warren, D. Dimos, B.A. Tuttle, R. Ramesh, J. Lee, V.G. Keramidas and J.T. Evans, Jr., Appl. Phys. Lett., **66**, 484 (1995).
9. G.A.C.M. Spierings, M.J.E. Ulenaers, G.L.M. Kampschoer, H.A.M. van Hal and P.K. Larsen, J. Appl. Phys., **70**, 2290 (1991).
10. J.H. Joo, J.M. Seon, Y.C. Jeon, K.Y. Oh, J.S. Roh and J. Kim, Appl. Phys. Lett., **70**, 3053 (1997).